

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-058065

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 10-236499

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1998

(72)Inventor : SUZUKI ISAO
YASUDA HIDEO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To drastically improve safety by providing a porous high molecular electrolyte having a shutting down function at a part of the surface for the active material of at least one of either a positive and a negative electrodes.

SOLUTION: The part of a surface of the cobalt acid lithium as the positive electrode active material and a low-crystallization amorphous mesocarbon micro beads(MCMB) as the negative electrode active material is coated with the porous high molecular electrolyte. Consequently, before the temperature rises to a temperature which generates shutting down effect of a polyethylene separator, a shutting down function for the porous high molecular electrolyte of PVdF operates at 100-110° C. When the surface of the active material is completely coated with the porous high molecular electrolyte, electrical conductivity between the active material grains is eliminated, and the active material grains are electrically separated and do not take part in reaction. Shutting down function effectively works with the existence of the porous high molecular electrolyte at a part of the surface of the active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58065

(P2000-58065A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	Z 5 H 0 0 3
	4/02		B 5 H 0 1 4
	10/40	10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-236499
 (22) 出願日 平成10年8月6日 (1998.8.6)

(71) 出願人 000004282
 日本電池株式会社
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1番地
 (72) 発明者 鈴木 勲
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
 日本電池株式会社内
 (72) 発明者 安田 秀雄
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
 日本電池株式会社内

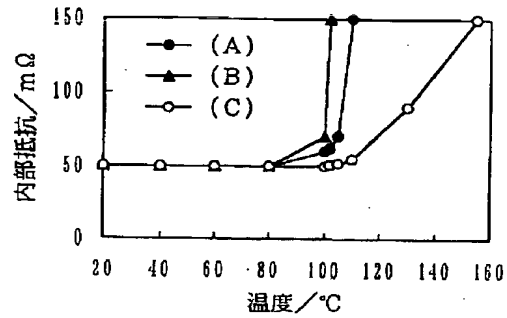
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池内部に安全対策を施すことにより、リチウム電池の高容量、高安全、低コスト化を図る。

【解決手段】 正極および負極の少なくとも一方の電極が、シャットダウン機能をもつ多孔性高分子電解質を表面の少なくとも一部に備えた活物質を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極の少なくとも一方の電極が、シャットダウン機能をもつ多孔性高分子電解質を表面の少なくとも一部に備えた活物質を含むことを特徴とする、非水電解質二次電池。

【請求項2】 シャットダウン機能をもつ多孔性高分子電解質を正極および負極の少なくとも一方の電極に備えた、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池用電極及びそれを用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の発展はめざましく、その電源に使用される電池の高性能化が早急に求められている。その要求を満たす電池の一つとして、金属の中で最も卑な電位を示し、かつ比重も小さいリチウムを負極活物質として用いたリチウム二次電池が期待されたが、充放電サイクルを繰り返すと、リチウムのデンドライトが析出するため、十分なサイクル寿命が得られないだけでなく、それが内部短絡の原因となることから、安全性に問題があった。

【0003】そのため、負極にリチウムのデンドライトが析出しにくいグラファイトやカーボン等の炭素系負極を使用し、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを使用したリチウムイオン二次電池が考案され、高エネルギー密度電池として用いられている。

【0004】しかし、水の理論分解電圧が1.23Vであることや、リチウムと水は直接激しく反応するなどの理由から、これら3V以上の高電圧系電池の電解液としては非水系電解液が使用されてきた。リチウムイオン二次電池は、金属リチウムを用いたリチウム二次電池に比べると、安全性はかなり改善されたが、電解質に可燃性の有機電解液を使用していることや、高エネルギー密度電池であるために、安全性に対しては細心の注意が必要となる。

【0005】リチウムイオン二次電池においては、シャットダウンセパレータ、安全弁、保護回路、PTC素子等の安全対策が施されている。しかし、安全弁、保護回路、PTC素子等の外部装置を電池に組み込むことは、コストの上昇、エネルギー密度の減少をもたらすという問題があった。

【0006】そこで、電解質に有機電解液よりも化学反応性に乏しい固体高分子電解質を用い、電池の安全性を向上させようという試みがなされている。固体高分子電解質を用いた場合、電解質中でのイオンの拡散速度が非常に遅くなり、高率での充放電特性が低下するが、固体高分子電解質を多孔性とし、その孔中に電解液を存在させてイオンを円滑に拡散させることで、電池の高率充放電特性を向上させている。

【0007】多孔性高分子電解質と有機電解液を組み合わせた電解質を使用した場合と有機電解液のみを使用した場合とを比較すると、固体高分子電解質を使用した分だけ遊離の電解液量を減らすことができるため、従来の電池よりも安全な電池が得られることが期待されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、いずれにしても電池中には可燃性の有機電解液が含まれており、電池温度の上昇による発火や破裂等の事故を防止するには、安全弁、保護回路、PTC素子等の安全装置が必要であるため、コストが高くなるのに加え、エネルギー密度が減少するという問題が残る。したがって、これらの問題点を解決するには、セパレータによるシャットダウン機能だけでなく、さらに電池内部に安全対策が施されている必要がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、正極および負極の少なくとも一方の電極が、シャットダウン機能をもつ多孔性高分子電解質を表面の少なくとも一部に備えた活物質を含むことにより、非水電解質二次電池の上記課題を解決するものである。

【0010】ここで、「シャットダウン機能」とは、非水電解質二次電池において、電池がショートした場合、電池内部の一部に大電流が流れ、局部的に高温となるが、この熱のためにセパレータが溶解して、セパレータの孔が塞がれ、絶縁膜が形成され、その結果内部抵抗が高くなって、それ以上電流が流れなくなり、発熱が止まり、電池の爆発等を防止する機能のことをさす。

【0011】

【発明の実施の形態】つきに、発明の実施の形態を、実施例にもとづき図面を参照して説明する。

【0012】【実施例1】下記の手順にしたがって、非水電解質電池を製作した。

【0013】まず、正極の製作法について説明する。N-メチル-2-ピロリドン(NMP)95wt%にポリビニリデンフルオライド(PVdF)5wt%を溶解した溶液とコバルト酸リチウムを混合し、減圧状態で保持した後、この混合物から吸引濾過によって余分なPVdF-NMP溶液を除去した。その後、余分なPVdF-NMP溶液を除去した混合物を水に浸漬し、この混合物から吸引濾過によって水を取り除き、さらに100℃で乾燥を行い、多孔性PVdFで表面の一部が被覆されたコバルト酸リチウムを作製した。この多孔性PVdFで表面の一部が被覆されたコバルト酸リチウムの組成は、コバルト酸リチウムが約98wt%であった。

【0014】このようにして作製した多孔性PVdFで表面の一部が被覆されたコバルト酸リチウム70wt%、アセチレンブラック6wt%、PVDF9wt%、NMP15wt%を混合したペーストを、幅100m

m、長さ480mm、厚さ20 μ mのアルミニウム箔上に塗布し、150 $^{\circ}$ Cで乾燥してNMPを蒸発させた。この作業をアルミニウム箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた正極を作製した。その後、プレスをおこない、電極の厚さを280 μ mから175 μ mまで薄くした後、幅19mm、長さ480mmのサイズに切断した。

【0015】つぎに負極の製法について説明する。NMP95wt%にPVdF5wt%を溶解した溶液と低結晶性アモルファス系メソカーボンマイクロビーズ（以下、MCMBと略す）を混合し、減圧状態に保持した後、この混合物から吸引濾過によって余分なPVdF-NMP溶液を除去した。その後、余分なPVdF-NMP溶液を除去した混合物を水に浸漬し、この混合物から吸引濾過によって水を取り除き、さらに100 $^{\circ}$ Cで乾燥を行い、多孔性PVdFで表面の一部が被覆されたMCMBを作製した。この多孔性PVdFで表面の一部が被覆されたMCMBの組成は、コバルト酸リチウムが約96wt%であった。

【0016】このようにして作製した多孔性PVdF膜で表面の一部が被覆されたMCMB81wt%、PVdF9wt%、NMP10wt%を混合したペーストを、幅80mm、長さ500mm、厚さ14 μ mの銅箔上に塗布し、150 $^{\circ}$ Cで乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた負極を製作した。その後、プレスをおこない、電極の厚さを300 μ mから190 μ mまで薄くした後、幅20mm、長さ500mmのサイズに切断した。

【0017】これらの正・負極板と、厚さ30 μ m、幅22mmのポリエチレンセパレータとを巻回した後、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのステンレスケースに挿入した。さらに、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合液に1mol/lのLiPF₆を加えた電解液を注入して、公称容量400mAhの本発明になる電池(A)を10個製作した。なお、電池ケースには非復帰式の安全弁を備えた。

【0018】【実施例2】正極および負極をプレスする前に、電極の両面に、PVdF4wt%をNMP96wt%に溶解した高分子溶液を塗布して5分間放置し、電極の孔中に浸透させた後に、ローラーの間を通すことによって、電極上に付着している高分子溶液を除去し、エタノールに5分間浸漬して、PVdFを溶解しているNMPをエタノールで置換し、乾燥するという工程によって、電極孔中のPVdFを多孔化した以外は、実施例1と同様にして、公称容量400mAh程度の、本発明になる電池(B)を10個作製した。

【0019】【比較例1】コバルト酸リチウムおよびMCMBをPVdFで被覆する工程を行わない以外は実施例1と同様の、公称容量400mAhの従来から公知の

電池(C)を10個作製した。

【0020】電池(A)、(B)および(C)を用いて、つぎのような安全性の比較試験を行なった。各電池とも、室温で、400mAの電流で4.5Vまで充電し、続いて4.5Vの定電圧で2時間充電した後、外部短絡させ、電池の状態を観察した。

【0021】その結果、本発明の実施例1で作製した電池(A)および実施例2で作製した電池(B)は、試験した10個のすべての電池において、安全弁が作動せず、電池からの発煙は見られなかった。一方、従来から公知の比較例1で作製した電池(C)は、試験した10個のすべての電池において、安全弁が作動し、電池から発煙が発生した。

【0022】さらに、本発明になる実施例1で作製した電池(A)および実施例2で作製した電池(B)と、従来から公知の比較例1で作製した電池(C)各1個について、温度と電池の内部抵抗の関係を測定した。その結果を図1に示す。

【0023】図1から、本発明になる電池(A)においては、温度が100 $^{\circ}$ Cを越えると、温度に対する内部抵抗の上昇が非常に鋭く、内部抵抗は100 $^{\circ}$ Cの約60m Ω から110 $^{\circ}$ Cの約150m Ω へと急上昇し、さらに本発明になる電池(B)においては、内部抵抗は100 $^{\circ}$ Cの約60m Ω から105 $^{\circ}$ Cの約150m Ω へと非常に鋭く上昇することがわかった。一方、従来から公知の電池(C)の内部抵抗は、155 $^{\circ}$ Cになって約150m Ω となり、温度に対する内部抵抗の上昇が緩やかであることがわかった。

【0024】すなわち、従来から公知の電池(C)においては、セパレータに使用したポリエチレンのシャットダウン効果のために、温度が上昇するとともに電池の内部抵抗は緩やかに上昇したが、本発明になる電池(A)においては、正極活物質であるコバルト酸リチウムおよび負極活物質であるMCMB共に、その表面の一部がPVdFからなる多孔性高分子電解質で被覆されているため、ポリエチレンセパレータのシャットダウン効果が生ずる温度になる前に、100 $^{\circ}$ Cから110 $^{\circ}$ Cの間でPVdFからなる多孔性高分子電解質のシャットダウン機能が迅速に作動したものである。さらに、本発明になる電池(B)においては、多孔性高分子電解質膜が電極の孔中にも存在するため、電池(A)と比較して、シャットダウン機能がより迅速に作動するものと考えられる。

【0025】このように、本発明になる、表面が多孔性高分子電解質膜で被覆された活物質を含む電極あるいは多孔性高分子電解質膜が電極の孔中に存在させた電極を使用することによって、従来の電池と比較して安全性が飛躍的に向上した非水電解質二次電池が得られる。

【0026】なお、活物質の表面が多孔性高分子電解質で完全に被覆されてしまうと、活物質粒子間の電子導性がなくなり、活物質粒子が電氣的に孤立し、反応に関

与しなくなる。そのため、本発明においては、活物質の表面の一部が多孔性高分子電解質で被覆されておれば、言い換えると活物質の表面の一部が多孔性高分子電解質が存在しさえすれば、多孔性高分子電解質のシャットダウン効果が有効に働き、しかも活物質粒子間の電子電導性が保持され、すべての活物質が反応に使われ、大容量でしかも安全性に優れた非水電解質二次電池が得られるものである。

【0027】なお、活物質の表面の一部に多孔性高分子電解質を存在させることは、活物質と減圧状態で混合する多孔性高分子電解質と溶媒の混合溶液の濃度やその後の乾燥条件を調整することによって可能である。

【0028】なお、実施例では、正極活物質および負極活物質の表面の一部に、共に多孔性高分子電解質が存在した場合について述べたが、本発明は必ずしも両方の活物質の表面の一部に多孔性高分子電解質が存在している必要はなく、正極活物質あるいは負極活物質のいずれか一方の表面の一部に多孔性高分子電解質が存在している場合も、多孔性高分子電解質のシャットダウン効果が有効に働き、安全性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

【0029】さらに、活物質の表面の一部に多孔性高分子電解質が存在する場合、活物質が多孔体の場合には、活物質の孔の内部に多孔性高分子電解質がはいった状態であっても本発明は有効である。

【0030】本発明になる非水電解質電池に使用する多孔性高分子電解質に使用する材料は、実施例1に使用したPVdFに限られるものではなく、PVdF以外にも、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン及びこれらの誘導を単独で、あるいは混合して用いることができる。また、上記高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0031】非水電解質二次電池の有機電解液の溶媒としては、実施例で述べたエチレンカーボネートとジエチルカーボネート以外にも、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサラン、メチルアセテート等の極性溶媒もしくはこれらの2種以上の混合物を使用することができる。

【0032】また、有機溶媒に含有させるリチウム塩としては、実施例で述べたLiPF₆以外にも、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiSCN、LiI、LiCF₃SO₃、LiCl、LiBr、LiCF₃CO₂等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いることができる。

【0033】正極材料であるリチウム又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、実施例ではコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を使用した。正極材料はこれに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式Li_xMO₂、またはLi_yM_zO₄（ただし、Mは遷移金属、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 2）で表される複合酸化物、トンネル状の孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、LiNiO₂、LiMn₂O₄、Li₂Mn₂O₄、MnO₂、FeO₂、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂、TiS₂等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0034】また、負極材料としては、実施例では低結晶性アモルファス系メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を使用した。負極材料はこれに限定されるものではなく、カーボン、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、LiFe₂O₄等の遷移金属複合酸化物、WO₂、MoO₂等の遷移金属酸化物、高結晶性グラファイト等の炭素質材料、Li₃(Li,N)等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム、又はこれらの混合物を用いることができる。

【0035】また、セパレータの材質としては、実施例ではポリエチレンを使用した。これ以外にもポリプロピレン等の種々のセパレータを使用することができる。

【0036】さらに、正極および負極の集電体としては、実施例で使用したアルミニウム箔や銅箔以外にも、ニッケル、鉄、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケルなどのいずれでもよく、シート、発泡体、焼結多孔体などのいずれでもよい。

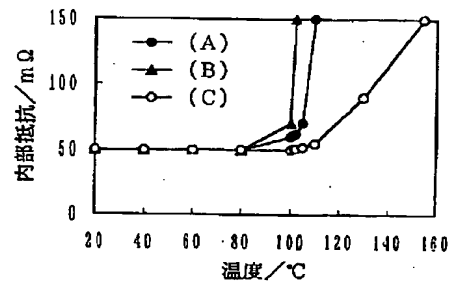
【0037】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明になる非水電解質二次電池においては、正極あるいは負極の少なくとも一方の活物質の表面の一部に多孔性高分子電解質が存在しているため、セパレータのシャットダウン効果が生ずる温度よりも低い温度で多孔性高分子電解質のシャットダウン機能が迅速に作動するため、従来の電池と比較して安全性が飛躍的に向上した非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる電池(A)と従来の電池(B)の、温度と電池の内部抵抗の関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA10 BB12 BC01 BC04 BC05
5H014 AA02 CC07 EE01
5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AK16
AL02 AL03 AL06 AL07 AL12
AM01 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 CJ22 DJ09 DJ12 DJ13
EJ12